©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Verhalten der Gallensäuren zu Leim und Leimpepton.

Von **Friedrich Emich.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. R. Maly in Graz.)

Vor gerade zwei Jahren haben in einer gemeinschaftlichen Arbeit Herr Prof. Maly und ich[1] das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und dessen Peptonen studiert und gezeigt, wie verschieden einerseits Glyco-, andererseits Taurocholsäure sich dabei verhalten und dass ferner die Taurocholsäure, welche allein Fällungen hervorbringt, solche nur gibt mit dem nicht peptonisirten Eiweiss, während sie das peptonisirte nicht niederschlägt. Es lag daher der Gedanke nahe, zu untersuchen, wie sich der regelmässige Begleitstoff des Eiweisses in der animalischen Kost, das leimgebende Gewebe — der Leim — zu den Gallensäuren verhalten möchte. Im frischen Muskel finden wir etwa 2 Percent leimgebendes Gewebe, welches beim Kochen und im Darm selbst in gelatinirenden Leim übergeht; manche Producte der Kochkunst enthalten Leim oder bekommen ihn als Zusatz. Besonders reich an Leim ist aber die Kost der fleischfressenden Thiere, die in Form von Knochen, Knorpeln, Haut und Sehnen einen grossen Theil ihrer stickstoffhältigen Nahrung zu sich nehmen, und Voit[2] hat im Vereine mit seinen Schülern gezeigt, dass 100 Gewichtstheile Leim im Stande sind, 50 Gewichtstheile Eiweiss zu ersetzen.

---

[1] Sitzungsberichte der kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 87, III. Abth. Jännerheft. (Monatshefte für Chemie, Bd. IV, p. 89.)

[2] Voit, Physiologie des allgem. Stoffwechsels und der Ernährung. Bd. VI, Abth. I, pag. 400 des Hermann'schen Handbuches.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es war nun wohl berechtigt, zu untersuchen, ob ein Nährstoff wie Leim, der bis zu einem so hohen Grade für Eiweiss eintreten kann, auch in seinem Verhalten zur Galle im Darm Analogien darbietet.

Von diesem Standpunkte aus ist die nachfolgende kleine Versuchsreihe angestellt worden, welche allerdings insoferne keinen Anspruch auf Originalität machen darf, als das Verhalten der Gesammtgalle zu Leim zwar bekannt ist, aber mit den reinen Gallensäuren noch keine Versuche gemacht worden sind.

Almgvist hat nämlich mitgetheilt,[1] dass Leim durch angesäuerte Galle gefällt werde, indem ein aus Glutin und Gallensäure bestehender Niederschlag sich bilde, welcher in überschüssiger Galle, Kochsalz und Natriumacetat löslich sei, ferner dass die Fällung nicht quantitativ sei und endlich dass kein Unterschied zwischen gelatinirendem und nicht gelatinirendem Leim bestehe; darnach sollte sich also Leim zur Galle so wie Pepton verhalten.

Diese letzte Äusserung muss übrigens nach unseren neueren Untersuchungen (l. c.) corrigirt werden, denn Pepton wird ja durch Gallensäuren nicht gefällt.

Verhalten der Glycocholsäure zu Leim.

Die Glycocholsäure fällt Leimlösungen nicht, sie mag denselben als wässerige Lösung, in Substanz, oder als Natriumsalz plus Salzsäure zugefügt werden.

Zu den Versuchen diente reinste, in mehrmals erneutem kaltemWasser quellen gelassene Gelatine oder Hausenblase, die dann mit so viel warmem Wasser behandelt wurde, dass die Lösung nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eben noch zur dünnen, zitternden Gallerte gestand. Dieselbe musste daher vor dem Gebrauche wieder schwach (auf ca. 40°) erwärmt werden. Wurde sie mit Glycocholsäure geschüttelt oder mit Natriumglycocholat und Salzsäure versetzt und nach längerem Stehenlassen — wobei im letzteren Falle die Glycocholsäure

[1] J. B. f. Thierchemie, 4, 299.

vollkommen auskrystallisirte — gelinde erwärmt filtrirt, so gab das Filtrat starke Biuret-, Gerbsäure- und Phosphorwolframsäure-Reaction und auch mit Alkohol starke Fällung. Der Niederschlag hingegen war nach längerem Auswaschen mit Wasser in Alkohol ganz klar löslich und diese Lösung gab nach dem Verdünnen keine Biuret-, wohl aber nach dem Abdampfen intensive Pettenkofer'sche Reaction; er musste also aus reiner Glycocholsäure bestehen, während der ganze Leim durch's Filter gegangen war.

Verhalten der Taurocholsäure zu Leim.

Versetzt man eine Leimlösung mit Taurocholsäure oder mit Salzsäure und Natriumtaurocholat, so entstehen jene Niederschläge, welche Almgvist (l. c.) beobachtet hat. Sie sind je nach Temperatur und Concentration der angewandten Lösungen von verschiedenem Aussehen. Bei verdünnten oder warmen Lösungen bilden sie anfangs staubfeine Tröpfchen, die durch jedes Filter gehen; bald aber sammeln sie sich und kleiden in Form öl- bis harzartiger Massen Boden und Wandungen des Gefässes aus, während die übrige Flüssigkeit — soferne nur Taurocholsäure im Überschusse ist — klar wird. Bei Anwendung kalter oder concentrirter Lösungen werden die Niederschläge flockig (anscheinend also auch wasserärmer) von etwa fibrinartigem Aussehen; beim Schütteln ballen sie sich zusammen und manchmal gelingt es, auf diese Art den grössten Theil des Ausgeschiedenen zu einem einzigen (runden) Klumpen zu vereinigen. Hat man Taurocholsäure im Überschusse zugesetzt, so tritt beim Stehenlassen auch bald vollständige Klärung ein, und der aus der Flüssigkeit herausgenommene Klumpen erscheint sehr elastisch, aber nicht klebrig; beim Trocknen schrumpft er zu einer hornartigen, spröden Masse zusammen.

Die Niederschläge zeigen ein besonderes Anziehungsvermögen für Farb- (und gewiss auch andere) Stoffe; man kann z. B. eine verdünnte Lackmus- oder Fuchsinlösung entfärben, wenn man sie mit Leim und überschüssiger Taurocholsäure behandelt und durch Schütteln den Niederschlag zum Anhaften an den Wänden bringt oder filtrirt.

Chemisch bestehen diese Fällungen, wie schon Almgvist erwähnt, aus Leim + Gallensäure, also nun besser: Leim + Tauro-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

cholsäure und zwar in wechselnden Verhältnissen, ähnlich wie dies Mulder für den Gerbsäure-Leim-Niederschlag gefunden hat.[1]

Sie sind löslich in Laugen und den Lösungen von Soda, Natriumhydrocarbonat, Dinatriumhydrophosphat, Borax, Natriumacetat, Natriumglycocholat und -Taurocholat, nicht merkbar löslich in verdünnten Säuren, Natriumdihydrophosphat, Kochsalz und Natriumsulphat und stimmen daher in dieser Hinsicht mit den entsprechenden Eiweissverbindungen überein.

Die Verdünnungsgrenze, bei welcher eine Leimlösung noch durch Taurocholsäure gefällt wird, liegt bei etwa 1:300000; die Gerbsäurereaction ist empfindlicher. So gab in einer gewöhnlichen Proberöhre eine Leimlösung von

1 100000 { mit Taurocholsäure: starke Opalescenz,
„ Tannin: flockigen Niederschlag.

1 : 300000 { mit Taurocholsäure:
nach ½ Minute schwache Opalescenz,
„ 5 Minuten deutliche Opalescenz,
Tannin: sogleich Opalescenz.

Nebenbei sei erwähnt, dass man mittelst dieser Reaction wohl auf geringe Mengen von Leim, nicht leicht aber auf sehr verdünnte Taurocholsäure reagieren kann, weil die Niederschläge in überschüssigem Leim löslich sind.

Wichtig ist, dass die Taurocholsäure bei mässigem Überschusse den Leim so vollständig fällt, dass im Filtrate vom Taurocholsäure-Leim die empfindlichsten Glutin-, (beziehungsweise Eiweiss-) Reagentien nichts oder kaum Spuren von Leim anzeigen. Wenn Almgvist bei Anwendung von Galle das Gegentheil constatirt hat, so erklärt sich dies aus der auch von ihm beobachteten Löslichkeit unserer Niederschläge in Körpern, von denen viele in diesem Secrete vorkommen.

Die Taurocholsäure wird vom Leim sehr hartnäckig festgehalten; man kann zwar nach dem Trocknen und Zerreiben durch tagelanges Auskochen im continuirlichen Extractionsapparate mit absolutem Alkohol einen Theil der Säure entziehen,

[1] Gmelin, Handb. Bd. 7, p. 2301.

doch gelingt es hier nicht — wie bei den Versuchen mit Eiweiss — einen auch nur annähernd reinen Leim wiederzugewinnen.

Für die quantitative Zusammensetzung dieser Fällungen sind manche Umstände massgebend; sie hängt von der Concentration der beiden Lösungen und auch davon ab, ob man die Leimlösung zur Taurocholsäure setzt oder umgekehrt. Zur beiläufigen Feststellung dieser Verhältnisse wurden einerseits Leimlösungen von bekanntem Gehalt mit Taurocholsäurelösung versetzt, bis ein Tropfen der letzteren keine Trübung mehr hervorbrachte und eine kleine filtrirte Probe auf Zusatz von Gerbsäure nur unbedeutende Opalescenz zeigte und andererseits auf ähnliche Art Taurocholsäure mit Leim titrirt. Dabei war im letzteren Falle zu constatiren, dass die saure Reaction der Flüssigkeit natürlich abnahm und zuletzt verschwand, aber ein auf blaues Lackmuspapier gebrachtes Partikelchen des Niederschlages stets einen intensiv rothen Fleck erzeugte. Trotz ihrer Schwerlöslichkeit reagiren also diese eigenthümlichen Verbindungen von Leim mit der Gallensäure entschieden sauer, ja sie behalten ihre saure Reaction, wenn sie tagelang mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol ausgekocht werden; zerrieben auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, färben sie dasselbe noch immer roth. Unwillkürlich wird man dabei an das Verhalten des durch Säure gefällten Alkalialbuminats oder Caseïns etc. erinnert!

Zu den Titrirversuchen dienten folgende Lösungen:

1. Leimlösung *A*, enthaltend 1·64 Perc. bei 105° getrockneten Rückstand, erhalten durch Auflösung von gewaschener, feinster Gelatine in Wasser,

2. Leimlösung *B*, enthaltend 0·164 Perc. Trockenrückstand, erhalten durch Verdünnung obiger Flüssigkeit auf das Zehnfache,

3. Taurocholsäurelösung *C*, enthaltend 4·91 Perc. Säure (bestimmt durch Eindampfen im Vacuum bei gew. Temp. und Trocknen bei 105°),

4. Taurocholsäurelösung *D*, enthaltend 0·491 Perc. erhalten durch Verdünnung der Lösung *C* auf das Zehnfache.

a) Für 5 CC. d. Lösung *A* waren erforderlich 1·2 CC. d. Lösung *C*,
b) 10 *A* „ 2·25 „ „ *C*,
c) 5 *A* 12·4 „ *D*,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

d) Für 15 CC. d. Lösung *B* waren erforderlich 7·3 CC. d. Lösung *D*,
e) „ 5 „ „ *C* „ 15·8 *A*,
f) 4 „ „ *C* „ 12·2 „ *A*,
g) „ 5 „ *D* 10·4 „ „ *B*.

Daraus berechnet sich die auf 1 Theil Leim entfallende Menge Taurocholsäure in jedem einzelnen Versuche, wie die folgende Tabelle zeigt; aus derselben ist überdies das Verhalten der Filtrate bei ihrer Prüfung auf einen eventuellen Gehalt an Leim zu entnehmen. Da Gallensäure in denselben mittelst Pettenkofer's Reaction stets nachgewiesen werden konnte, war zur vollständigen Fällung, wie schon mehrmals erwähnt, ein allerdings sehr kleiner Überschuss davon erforderlich.

Versuch	Theile Taurocholsäure, welche für 1 Theil Leim erforderlich waren	Befund bei der Prüfung der Filtrate mittelst Gerbsäure
a)	0·72	keine Reaction
b)	0·68	Trübung
c)	0·74	
d)	1·49	
e)	1·00	
f)	0 98	keine Reaction
g)	1·43	Opalescenz

Auch ein Paar gewichtsanalytisch ausgeführte Versuche zeigen die schwankende Zusammensetzung dieser Niederschläge:

1. Es wurden 50 CC. einer Leimlösung von 0·475 Percent Gehalt (die Asche in Abzug gebracht) mit überschüssiger, circa fünfpercentiger Taurocholsäure gefällt; der zwei Tage lang gewaschene und bei 105° auf gewogenem Filter getrocknete Niederschlag wog 0·331 Grm., enthielt also 72% Leim und 28%

Taurocholsäure oder auf 1 Theil Leim bloss 0·38 Theile Taurocholsäure.[1]

2. Als eine Hausenblaselösung von 0·714% bei Anwendung zehnpercentiger Taurocholsäure wie oben behandelt wurde, erhielt man 0·615 Grm. Niederschlag, welcher demnach aus 58% Leim und 42% Taurocholsäure bestand, oder auf 1 Theil Leim 0·72 Theile Gallensäure enthielt. Er wurde fein zerrieben, nochmals getrocknet und 0·4733 Grm. davon im continuirlichen Extractionsapparat mit absolutem Alkohol 30 Stunden ausgekocht; die Gewichtsabnahme betrug nur 0·0635 Grm., der Körper enthielt demnach noch immer 33% oder auf 1 Th. Leim 0·5 Th. Taurocholsäure.

Verhalten der Gallensäuren zu Leimpepton.

Leimpepton, erhalten durch Erhitzen von Gelatine mit Wasser auf 120°, Dialysiren gegen Chloroformwasser und Eindampfen des Diffusats, gab mit überschüssiger Taurocholsäure zwar einen (flockigen) Niederschlag, aber das Filtrat davon wurde durch Phosphorwolframsäure und Tannin gefällt und gab auch mit Kupfervitriollösung und Kalilauge deutlich Biuretreaction. Daraus folgt, dass ein Theil des auf die angegebene Art gewonnenen Products durch die Gallensäure nicht gefällt wird; vermuthlich ist dies das reine Leimpepton, dessen Verhalten dann in dieser Hinsicht mit dem des gewöhnlichen Peptons übereinstimmen würde. Bei unseren unvollkommenen Kenntnissen vom Leimpepton erschien es zwecklos, sich hier in weitere Versuche einzulassen.

Glycocholsäure fällt Leimpepton selbstverständlich nicht.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass eine aus (bei Sectionen gesammelter) Menschengalle gewonnene Gallensäure sich der Taurocholsäure vollkommen analog verhielt.

Die angeführten Versuche zeigen, dass sich im Allgemeinen die Gallensäuren zu Leim und Eiweiss, sowie zu deren Peptonen

---

[1] Durch Fällung derselben Lösung mit Tanin wurde ein Niederschlag von 49·1% Gerbsäure erhalten.

analog verhalten: erstere werden quantitativ gefällt, letztere gar nicht. Die physiologische Bedeutung dieses Unterschiedes für das Verhalten der Eiweisskörper im Darm ist in der Abhandlung über das Verhalten der Gallensäuren zu Eiweiss und Peptonen hervorgehoben worden; ganz dasselbe gilt nun auch vom Leim und seinem Verdauungsproducte.

Die Niederschläge sind in alkalischen Flüssigkeiten und gewissen Salzen (von welchen manche im Blutserum vorkommen) löslich.

Von den Rindsgallensäuren kommt nur die Taurocholsäure in Betracht, Glycocholsäure fällt Leim (wie Eiweiss) nicht.

Die Fällungen sind keineswegs als chemische Verbindungen aufzufassen, denn ihre Zusammensetzung ist sehr wechselnd. Die Leimniederschläge enthalten übrigens mehr Gallensäure als die Eiweissfällungen.